

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-220172

(43)Date of publication of application : 27.09.1991

(51)Int.Cl.

C07C327/22
// C08F 20/38

(21)Application number : 02-013480

(71)Applicant : TOKUYAMA SODA CO LTD

(22)Date of filing : 25.01.1990

(72)Inventor : MATSUOKA SHINGO
AMANO MASAHIRO
KIDA YASUJI

(54) THIOCARBOXYLIC ACID ESTER COMPOUND AND ITS PRODUCTION

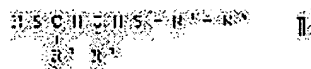
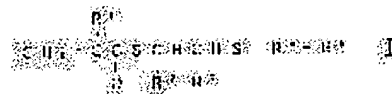
(57)Abstract:

NEW MATERIAL: A compound expressed by formula I
(R1 is H or methyl; R2 and R3 are H or alkyl; R4 is 2-5C
alkylene; R5 is aryl).

EXAMPLE: 2-Phenylethylthioethyl thiomethacrylate.

USE: An optical material which is a liquid at ordinary
temperature, capable of dissolving a monomer that is a
solid at ordinary temperature for high refractive index
resins and capable of providing resins having a high
refractive index with low dispersibility and excellent in
transparency, impact and weather resistance, lightweight
properties, etc.

PREPARATION: A compound expressed by formula II
and a compound expressed by formula III (R6 is OH, Cl
or alkoxy) are subjected to dehydrating condensation in
the presence of an acid catalyst (e.g. hydrochloric acid) in a solvent such as benzene at 0-
120°C to afford the compound expressed by formula I. Water formed as a by-product is
preferably removed by using a Dean-Stark water separator, etc., or by the coexistence of a
dehydrating agent in the reaction system, etc.



LEGAL STATUS

BEST AVAILABLE COPY

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平3-220172

⑤ Int. Cl.³
C 07 C 327/22
// C 08 F 20/38

識別記号 庁内整理番号
MMU 7188-4H
7242-4J

④ 公開 平成3年(1991)9月27日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全12頁)

⑭ 発明の名称 チオカルボン酸エステル化合物及びその製造方法

⑰ 特 願 平2-13480

⑱ 出 願 平2(1990)1月25日

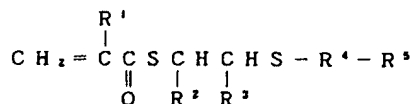
⑲ 発 明 者 松 岡 信 吾 山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内
⑲ 発 明 者 天 野 正 弘 山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内
⑲ 発 明 者 木 田 泰 次 山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内
⑲ 出 願 人 徳山曹達株式会社 山口県徳山市御影町1番1号

明 細 書

1. 発明の名称 チオカルボン酸エステル化合物
及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

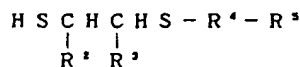
(1) 下記式



但し、R¹ は水素原子又はメチル基であり、R² 及び R³ は、夫々同種又は異種の水素原子又はアルキル基であり、R⁴ は炭素数2～5のアルキレン基であり、R⁵ は置換若しくは非置換のアリール基である。

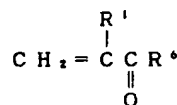
で示されるチオカルボン酸エステル化合物。

(2) 下記式



但し、R² 及び R³ は、夫々同種又は異種の水素原子又はアルキル基であり、R⁴ は炭素数2～5のアルキレン基であり、R⁵ は置換若しくは非置換のアリール基である。

で示される化合物と、下記式



但し、R¹ は水素原子又はメチル基であり、R⁶ は水酸基、塩素原子又はアルコキシ基である。

で示される化合物とを反応させることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載のチオカルボン酸エステル化合物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、特に光学材料として有用であり、そ

の他塗料、インク、接着剤及び感光性樹脂等に有用な重合性のチオカルボン酸エステル化合物及びその製造方法に関するものである。

〔従来技術〕

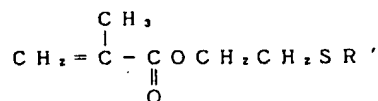
従来、無機ガラスに代る合成樹脂については種々研究されているが、欠点も多く、まだ十分に満足し得る性状のものは得られていない。例えば、メチルメタクリレートやジエチレングリコールビス（アリルカーボネート）を主成分とする単量体を重合した重合体は、光学用樹脂やレンズとして使用されているが、その屈折率は約1.50と低い。

この欠点を改良した高屈折率樹脂も種々提案されている。例えば、ポリカーボネート、ポリスルホン系の高屈折率樹脂が提案されている。これらの樹脂は、屈折率が約1.60と高いものの、光透過率が低く、光学的均質性に欠け、また着色するなどの問題がある。

このため架橋性的高屈折率樹脂用単量体が種々提案されている。例えば、特開昭61-28901号公報などにフェニル基をハロゲン原子で置換し

たフェニルメタクリレートなどハロゲン原子を多数含んだ樹脂が提案されている。また、特開昭60-197711号公報などにα-ナフチルメタクリレートを主成分とする高屈折率樹脂用組成物が提案されている。これらの高屈折率樹脂用単量体は、ハロゲン原子や縮合芳香環を含むためその大部分が常温で固体である。このため、これらの単量体は常温で液状の単量体に溶解して重合される。

上記の液状の単量体として、下記式



（R' はアルキル基を示す。）

で示されるメタクリル酸エステルが知られている。しかしながら、この単量体を重合して成る樹脂は、屈折率がそれほど高くないうえ、一般の樹脂と同様に表面の耐擦傷性が不十分であるため、レンズ等の光学材料に供する場合には、有機シリコン被膜から成るハードコート膜をその表面に形成させることが必要である。しかしこの樹脂はメタク

リル酸エステルから成る樹脂のため、通常、アリルジグリコールカーボネート樹脂に施されている方法、即ちアルカリ液による表面処理後に有機シリコン被膜を形成させる方法を適用しても、樹脂と被膜との密着性が不十分で実用に供することが困難であった。

（発明が解決しようとする課題）

本発明が解決しようとする課題は、高屈折率樹脂用の常温で固体の単量体の溶解に適した常温で液状の単量体であって、高屈折率且つ低分散であり、透明性、耐衝撃性、耐候性及び軽量性などに優れた樹脂を与える単量体を提供することにある。（課題を解決するための手段）

本発明者らは、上記の課題を解決するために、鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有するチオカルボン酸エステル化合物が、前記の諸性質を具備した優れたものであることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、一般式（I）



但し、R¹は水素原子又はメチル基であり、R²及びR³は、夫々同種又は異種の水素原子又はアルキル基であり、R⁴は炭素数2～5のアルキレン基であり、R⁵は置換若しくは非置換のアリール基である。

で示されるチオカルボン酸エステル化合物である。

前記一般式（I）中、R²及びR³は、夫々同種又は異種の水素原子又はアルキル基であればよいが、本発明の化合物の重合により得られる重合体の光学材料への利用の観点からは、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

上記一般式（I）中、R⁴で示されるアルキレン基は炭素数が2～5である。炭素数が6以上の場合には、本発明のチオカルボン酸エステル化合物を重合して得られる樹脂の耐熱性が低下するために好ましくない。アルキレン基としては、例え

ば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、プロピレン基、1, 2-ジメチルエチレン基等を挙げることができる。本発明においては、得られる樹脂の屈折率及び耐熱性を勘案すると、アルキレン基の炭素数は2~4であることが特に好ましい。

前記一般式 (I) 中、 R^3 は、置換若しくは非置換のアリール基である。上記のアリール基としては、その炭素数に特に制限されるものではないが、本発明の化合物の粘度及び重合して得られる重合体の屈折率の観点から炭素数6~10であることが好ましい。例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられ、特にフェニル基が好適である。

上記 R^3 で示されるアリール基の置換基としては、特に制限されず、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、フェニル基、フェニルチオ基等を挙げることができる。これらの置換アリール基の代表的なものを例示すると、例えば、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、ジクロロフェ

ニル基、ジブロモフェニル基、トリブロモフェニル基等のハロゲンアリール基；メチルチオフェニル基、ジ(メチルチオ)フェニル基、フェニルチオフェニル基、ビフェニル基等を挙げることができる。

本発明の前記一般式 (I) で示されるチオカルボン酸エステル化合物は、次の手段によって同定、確認することができる。

(7) 赤外吸収スペクトル (IR) を測定することにより、 $3150 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ に C-H 結合に基づく吸収、 $1650 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ に末端2重結合に基づく吸収、更に $1660 \sim 1690 \text{ cm}^{-1}$ 付近にチオエステル結合に基づくカルボニル基の強い吸収が観測される。

(4) ^1H -核磁気共鳴スペクトル ($^1\text{H-NMR}$) を測定することにより化合物を容易に同定することができる。特に一般式 (I) において R^1 がメチル基の場合は $\delta 1.9 \text{ ppm}$ 付近にメチル基に基づくピーク、及び $\delta 5.7$ と $\delta 6.1 \text{ ppm}$ 付近に末端のビニリデンプロトンに基づくピークが

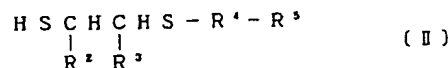
それぞれ3:1:1の割合でメタクリル酸エステルに特有なパターンで認められる。また R^1 が水素原子の場合は、 $\delta 5.6 \sim 7 \text{ ppm}$ にアクリル酸エステルに特有なパターンで3個分の水素が認められる。さらにチオエーテル鎖においてはイオウ原子に結合した炭素原子上の水素が $\delta 2.9 \text{ ppm}$ 付近にそれぞれ結合状態に応じたパターンのピークを示す。さらに R^2 及び R^3 のいずれかがメチル基の場合、 $\delta 1.1 \text{ ppm}$ 付近に2重線が認められる。また、 $\delta 7 \sim \delta 8.5 \text{ ppm}$ にアリール基に帰属されるピークが認められ、 $\delta 1 \sim \delta 4 \text{ ppm}$ にアルキレン基に帰属されるピークが認められる。その他の水素原子が存在すれば、その結合様式に応じたスペクトルパターンを示す。以上のような情報より容易に化合物の同定が可能である。

(9) 元素分析によって炭素、水素、イオウ、ハロゲンの各重量%を求め、さらに認知された各元素の重量%の和を100から減じることによって酸素の重量%を算出することができ、該化合

物の組成式を決定することができる。

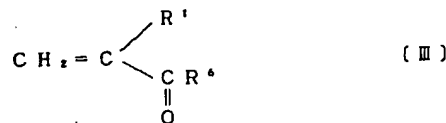
一般式 (I) で示されるチオカルボン酸エステル化合物は、どのような方法により得ても良いが、一般には次に述べる方法により製造される。

下記式 (II)



但し、 R^2 及び R^3 は、夫々同種又は異種の水素原子又はアルキル基であり、 R^4 は炭素数2~5のアルキレン基であり、 R^5 は置換若しくは非置換のアリール基である。

で示される化合物と、下記式 (III)



但し、 R^1 は水素原子又はメチル基であり、 R^6 は水酸基、塩素原子又はアルコキシ基である。

で示される化合物とを反応させる方法である。

(7) カルボン酸を用いる方法

一般式 (II) で示される化合物と一般式 (III) で示される化合物のうち、 R^* が水酸基であるカルボン酸とを酸触媒の存在下脱水縮合させることにより、一般式 (I) のチオカルボン酸エステル化合物を製造することができる。両原料の仕込みモル比は必要に応じて適宜決定すればよいが、通常、どちらか一方の化合物を過剰に使用するのが一般的である。該反応において、触媒として使用される酸は、塩酸、硫酸等の鉱酸、芳香族スルホン酸等あるいは、フッ化ホウ素エーテラート等のルイス酸が挙げられる。

本反応においては、水が副生するが、その反応は平衡反応である為、一般にディーソースターク水分離器等を用いたり、ソックスレーの抽出器に無水硫酸ナトリウム又はモレキュラーシーブ等の脱水剤を入れて溶媒を還流させたり、反応系内に N, N -ジシクロヘキシルカルボジイミド等の脱水剤を共存させるなどして系内か

る化合物) = 0.8 ~ 1.5 の範囲から選択すればよいが、等量用いることが特に好ましい。

本反応においては塩化水素が副生する。一般にはこの塩化水素を反応系から除く為、反応系内に塩化水素捕捉剤として塩基を共存させたり、窒素ガス等の不活性ガスを反応系に通じたりすることが好ましい。

該塩化水素捕捉剤としての塩基は特に限定されず公知のものを使用することができる。一般に好適に使用される塩基としてトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン等のトリアルキルアミン、ピリジン、テトラメチル尿素、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等が挙げられる。塩基の量はカルボン酸塩化物 1 モルに対して 1 モル以上用いることが好ましい。

本発明における前記反応に際しては、一般に有機溶媒を用いるのが好ましい。該溶媒として好適に使用されるものを例示すれば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、石油エーテル、クロロホルム、塩化メチレン、塩

化エチレン等の脂肪族又は芳香族炭化水素類あるいはハロゲン化炭化水素類；ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類； N, N -ジメチルホルムアミド、 N, N -ジエチルホルムアミド等の N, N -ジアルキルアミド類；ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

反応温度は、溶媒の種類によって異なるが、一般には、0℃ ~ 120℃ が好ましい。反応時間は、原料の種類により一概に限定できないが、30分 ~ 20時間、さらに1時間から6時間の範囲から選択することが特に好ましい。反応系から目的生成物、即ち前記一般式 (I) で示される化合物を単離精製する方法は特に限定されず公知の方法を採用出来る。

(i) カルボン酸塩化物を用いる方法

一般式 (II) で示される化合物と一般式 (III) で示される化合物のうち、 R^* が塩素原子であるカルボン酸塩化物とを塩基の存在下、脱塩化水素させることにより一般式 (I) のチオカルボン酸エステル化合物を製造することができる。両原料の仕込みモル比は、通常 (一般式 (II) で示される化合物) / (一般式 (III) で示され

る化合物) = 0.8 ~ 1.5 の範囲から選択すればよいが、等量用いることが特に好ましい。

本反応においては塩化水素が副生する。一般にはこの塩化水素を反応系から除く為、反応系内に塩化水素捕捉剤として塩基を共存させたり、窒素ガス等の不活性ガスを反応系に通じたりすることが好ましい。

該塩化水素捕捉剤としての塩基は特に限定されず公知のものを使用することができる。一般に好適に使用される塩基としてトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン等のトリアルキルアミン、ピリジン、テトラメチル尿素、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等が挙げられる。塩基の量はカルボン酸塩化物 1 モルに対して 1 モル以上用いることが好ましい。

(9) カルボン酸エステルを用いる方法

一般式 (II) で示される化合物と一般式 (III) で示される化合物のうち、 R^* がアルコキシ基

であるカルボン酸エステルとを用いてエステル交換させる方法で、一般式(1)のチオカルボン酸エステル化合物を製造することが出来る。本反応においては、酸又は塩基を触媒として用いるのが好ましい。触媒として好適に使用される酸を例示すれば、硫酸、塩酸、p-トルエンスルホン酸等が挙げられ、塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等の無機塩基やナトリウムメトキシド又はカリウム-レーブトキシド等のアルコキシド等が挙げられる。

本反応においてはアルコール(R^*H)が生成する。該反応は平衡反応である為、このアルコールを蒸留又は共沸等の方法で反応系外に取り除くことが好ましい。このため、原料の一般式(III)で示されるカルボン酸エステルとして R^* が炭素数1~5、特に炭素数1~3のアルキル基を有するものを用いることが好ましい。

本反応は一般には無溶媒で行なわれるが、原料が固体である場合には、副生するアルコール

よりも沸点の高い溶媒を用いるのが好ましい。

該溶媒として好適に使用されるものを例示すれば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類あるいはハロゲン置換芳香族炭化水素類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド等のN,N-ジアルキルアミド類；ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

前記反応における温度は、副生するアルコールの種類によってちがうが、一般には副生するアルコールが留出する温度が好ましい。反応時間は原料の種類によってもちがうが、通常、30分~24時間、好ましくは2時間~8時間の範囲から選べばよい。また反応中においては攪拌を行うのが好ましい。

反応系から目的生成物、すなわち前記一般式(1)で示される化合物を単離精製する方法は特に限定されず公知の方法を採用出来る。

本発明の前記一般式(1)で示されるチオカルボン酸エステル化合物は、液状の単量体であ

り、屈折率が高く、低分散で無色透明で、比重が小さく、耐衝撃性に優れた重合体を与える。該化合物は単独で重合することも可能であり、また、他の単量体と共重合することができる。チオカルボン酸エステル化合物と共重合可能な単量体は、目的に応じて選択され、特に制限されず使用できる。特に本発明のチオカルボン酸エステル化合物は液状であるため、該単量体は固体であってもかまわない。共重合可能な単量体を例示すれば、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、フルマ酸などの不飽和カルボン酸；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールビスグリシジルメタクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、2,2,6,6-テトラプロモビスフェノールAジメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシエ

キシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、トリフルオロメチルメタクリレート等のアクリル酸及びメタクリル酸エステル化合物；チオメタクリル酸メチル、チオメタクリル酸ベンジル、チオメタクリル酸フェニル、チオアクリル酸ベンジル等のチオアクリル酸及びチオメタクリル酸エステル化合物；フマル酸モノメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジフェニル等のフマル酸エステル化合物；ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルイソフタレート、酒石酸ジアリル、エポキシコハク酸ジアリル、ジアリルマレート、アリルシンナメート、アリルイソシアネート、クロレンジ酸ジアリル、ヘキサフタル酸ジアリル、ジアリルカーボネート、アリルジグリコールカーボネート等のアリル化合物；スチレン、クロロスチレン、メチルスチレン、ビニルナフタレン、イソプロベニルナフタレン、プロモスチレン、ジプロモスチレン等の芳香族ビニル化

合物等である。これらの単量体は一種又は二種以上を混合して使用できる。

これらの共重合可能な単量体の一般式(1)で示されるチオカルボン酸エステル化合物に対する混合割合は、それぞれの化合物により一概に限定できないが、チオカルボン酸エステル化合物100重量部に対して共重合可能な単量体を5～500重量部、より好ましくは10～200重量部用いることが好ましい。

なお、本発明のチオカルボン酸エステルの単独重合又は上記した共重合可能な単量体のうち重合性基が1つである単量体との共重合により得られる高屈折率樹脂は熱可塑性樹脂である。このため特に樹脂が玉搾り加工などを必要とする用途に用いる場合には、共重合可能な単量体として重合性基を2つ以上有する単量体を用いて共重合させることが好ましい。

一般式(1)のチオカルボン酸エステル化合物単独又は共重合可能な他の単量体を含む単量体組成物から重合体を得る重合方法は特に限定

的でなく、公知のラジカル重合方法を採用できる。重合開始手段は、種々の過酸化物やアゾ化合物等のラジカル重合開始剤の使用、又は紫外線、 α 線、 β 線、 γ 線等の照射或いは両者の併用によって行うことができる。代表的な重合方法を例示すると、エラストマーガasketまたはスパーサーで保持されているモールド間に、ラジカル重合開始剤を含む前記の単量体又は単量体組成物を注入し、空気炉中で硬化させた後、取出す注型重合が採用される。

ラジカル重合開始剤としては、特に限定されず、公知のものが使用できるが、代表的なものを例示すると、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサンド等のジアシルパーオキサイド；1-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、1-ブチルパーオキシネオデカネート、クミルパーオキシネオデカネート、1-ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシ

エステル；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート等のパーカーボネート；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物である。該ラジカル重合開始剤の使用量は、重合条件や開始剤の種類、前記の単量体の組成によって異なり、一概に限定できないが、一般には、全単量体100重量部に対して0.001～10重量部、好ましくは0.001～5重量部の範囲で用いるのが好適である。

重合条件のうち、特に温度は得られる高屈折率樹脂の性状に影響を与える。この温度条件は、開始剤の種類と量や単量体の種類によって影響を受けるので、一概に限定はできないが、一般的に比較的低温で重合を開始し、ゆっくりと温度をあげて行き、重合終了時に高温下に硬化させる所謂テーパー型の2段重合を行うのが好適である。重合時間も温度と同様に各種の要因によって異なるので、予めこれらの条件に応じた

最適の時間を決定するのが好適であるが、一般に2～40時間で重合が完結するように条件を選ぶのが好ましい。

勿論、前記重合に際し、離型剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色防止剤、帯電防止剤、ケイ光染料、染料、顔料等の各種安定剤、添加剤は必要に応じて選択して使用することが出来る。

また、本発明のチオカルボン酸エステル化合物は、分子中の重合性基が1つであるので、予備重合を行ないプレポリマーを得た後、重合成型を行うことや、ペレットに重合した後、射出成型や押出成型等の方法を用いて所望の光学材料に成型加工することも可能である。

前記のプレポリマーやペレットを得る方法は、公知の重合方法が採用できる。即ち、塊状重合、重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、沈殿重合等の方法を適用することができる。

さらに、上記の方法で得られる高屈折率樹脂は、その用途に応じて以下のような処理を施すことも出来る。即ち、分散染料などの染料を用

いる染色、シランカップリング剤やケイ素、ジルコニウム、アンチモン、アルミニウム等の酸化物のゾルを主成分とするハードコート剤や、有機高分子体を主成分とするハードコート剤によるハードコーティング処理や、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 等の金属酸化物の薄膜の蒸着や有機高分子体の薄膜の塗布等による反射防止処理、帯電防止処理等の加工及び2次処理を施すことも可能である。

(効果)

本発明のチオカルボン酸エステル化合物は、常温で液体であり、常温で固体の高屈折率樹脂用単量体を溶解する単量体として好適に使用し得る。また、本発明のチオカルボン酸エステル化合物を重合して得られる重合体は耐衝撃性及び耐候性に優れ、さらに、屈折率が1.57以上で、低分散であり、透明性、軽量性に優れている。このため、本発明のチオカルボン酸エステル化合物の単独重合体又は該化合物と共重合可能な単量体との共重合により得られる高屈折率樹脂は、有機ガラスと

して有用であり、例えば、メガネレンズ、光学機器レンズ等の光学レンズとして最適であり、さらにプリズム、光ディスク基板、光ファイバー等の用途に好適に使用することができる。

(実施例)

以下、本発明を具体的に説明するために、実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、本発明で得られたチオカルボン酸エステル化合物の同定は下記の分析方法によって実施した。

(1) IRスペクトル

島津製作所製 IR-440型を用い、試料をKBr板にはさみ、薄膜の状態で測定した。

(2) $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

日本電子製 PMX-60SI型(60 MHz)を用い、試料を CDCl_3 に希釈し、テトラメチルシランを内部標準として測定した。

(3) 元素分析

柳本製作所製 CHNコーダ MT-2型

を用い、炭素及び水素の分析を、イオウについてはフラスコ燃焼法を用いて測定を行った。

(4) 屈折率 (n_D^{20})

アタゴ製 アッペ屈折計(3T型)を用い、20℃の屈折率を測定した。

また、実施例において得られる高屈折率樹脂は、下記の試験法によって諸物性を測定した。

(1) 屈折率 (n_D^{20})、アッペ数 (ν)

アタゴ製 アッペ屈折計(3T型)を用いて20℃における屈折率及びアッペ数を測定した。接触液には、プロモナフタリンを使用した。

(2) 外観

目視により測定した。

(3) 耐候性

スガ試験機製 ロングライフキセノンフェードメーター(FAC-25AX-HC型)中に試料を設置し、100時間キセノン光を露光した後、試料の着色の程度を目視で観察し、ポリスチレンに比べ着色の程度の低いものを○、同等のものを△、高いものを×で評価した。

(4) 耐衝撃性

厚さ2mm、直径65mmの円板状の試料板に127cmの高さから所定重量の鋼球を自然落下させ、該試料板が破損しない限界の鋼球の重さを測定した。その結果を第1表に示す基準に従って、A～Eの評価を行った。

第 1 表

鋼 球 の 重 さ	評 価
80g 以上	A
80g 未満 60g 以上	B
60g 未満 40g 以上	C
40g 未満 20g 以上	D
20g 未満	E

(5) ハードコート膜の密着性

試料となる板状の樹脂をメタノールで十分に洗浄して風乾し清澄な状態にした後、10%の

水酸化ナトリウム水溶液に10分間浸漬した。次いで水洗乾燥させて試料の前処理を行った。一方、予めビス(アトリエトキシシリルプロピル)カーボネート20重量部、アグリシドキシプロビルトリメトキシシラン10重量部、コロイドシリカ(日産化学社製メタノールゾル)30重量部、メチルセロソルブ30重量部、0.05規定塩酸10重量部及び過塩素酸アンモニウム0.25重量部を十分混合してハードコート液を調製した。このハードコート液に前処理を行った試料を浸漬し、これを室温で十分風乾した後、80℃で3時間加熱して被膜を硬化させた。得られた被膜の密着性を以下の試験法で評価した。先端が鋭利なカッターナイフで試料の表面に1mm×1mmのマスを100個つけた後、市販のセロテープを貼り付けて、次いで素早く剥した時の被膜の剥れ状態を目視で観察し、100個のマスの内剥れずに残ったマスの数で評価した。

尚、以下の実施例で使用した単量体は、一部下

記の記号で表わした。但し、()内は単独重合体の屈折率である。

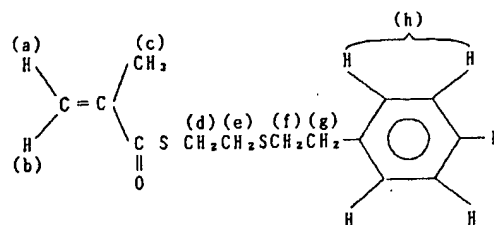
Br ₃ PM A	: 2, 4, 6-トリブロモフェニルメタクリレート (1.625)
ClSt	: クロロスチレン(o体、m体の混合物) (1.610)
VDF	: 2-ビニルジベンゾフラン (1.679)
Br ₂ St	: ジブロムスチレン (1.657)
BBMEPP	: 2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン (1.600)
BMEPP	: 2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン (1.558)
BTM	: ベンジルチオメタクリレート (1.620)
DEGM	: ジエチレングリコールジメタクリレート (1.508)

St : スチレン (1.590)

実施例1

温度計、攪拌機及び滴下ロートを付けた3つ口フラスコに、2-フェニルエチルチオエチルチオール19.9g (0.10mol)とビリジン7.9g (0.10mol)と無水クロロホルム100mlを仕込み、0℃に冷却した。攪拌しながらメタクリル酸クロライド10.5g (0.10mol)を徐々に滴下した。この際、反応温度を0~5℃に保ち、滴下終了後さらに20℃で1時間攪拌した。その後、反応混合物を水にあげ、希炭酸ナトリウム水溶液で有機層を洗浄した後、水洗を行なった。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧下留去した後、得られた油状物を減圧蒸留することにより、目的のチオメタクリル酸2-フェニルエチルチオエチルを沸点134~138℃(0.04mmHg)の無色透明液体として18.7gを得た。このものの屈折率は1.579であった。このもののIRチャートを第1図に示す。1670cm⁻¹に強いカルボニル基、1640cm⁻¹に末端二重結合に

基づく吸収が認められた。また¹H-NMR(CDCl₃溶媒中、テトラメチルシラン基準、ppm)のチャートを第2図に示した。δ1.93にメチル基の水素(c)に由来する3個分のピークが結合定数2Hzの二重線として、δ2.3~δ3.3にメチレン基の水素(d)、(e)、(f)、(g)に由来する8個分のピークが多重線として、δ5.56付近にビニリデン基の水素(a)に由来する1個分のピークが多重線として、δ6.05付近にビニリデン基の水素(b)に由来する1個分のピークが多重線として、δ7.1付近にフェニル基の水素(h)に由来する5個分のピークが多重線としてそれぞれ測定された。










また、元素分析値()内は計算値である。)

は、C : 63.32% (63.11%)、H : 6.99% (6.81%)、S : 23.93% (24.07%)
であり計算値とよく一致した。

実施例 2 ~ 8

種々の原料を用いて実施例 1 と全く同様にして
第 2 表に示したチオカルボン酸エステル化合物を
得た。得られたチオカルボン酸エステル化合物の
性質を第 2 表に併記した。

第 2 表

	チオカルボン酸エステル化合物	性 状	屈 折 率 n_D^{20}	IR (cm ⁻¹) ν (C=O)	元素分析値 () 内は計算値%		
					C	H	S
実施例 2	$\text{CH}_2=\text{CHCOS C}_6\text{H}_4\text{S C}_6\text{H}_5$ 	無色透明液体	1.579	1665	63.38 (63.11)	6.60 (6.81)	23.84 (24.07)
3	$\text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{COS C}_6\text{H}_4\text{S CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ 	"	1.582	1670	64.01 (64.24)	7.48 (7.19)	22.59 (22.87)
4	$\text{CH}_2=\text{CH COS CH}_2\text{CH}_2\text{S-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ 	"	1.581	1665	64.08 (64.24)	7.34 (7.19)	23.03 (22.87)
5	$\text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{COS CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 	"	1.582	1670	64.35 (64.24)	7.47 (7.19)	23.02 (22.87)
6	$\text{CH}_2=\text{CH COS C}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2$ 	無色透明粘稠液体	1.598	1670	37.98 (38.05)	3.46 (3.42)	15.55 (15.61)
7	$\text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{COS C}_6\text{H}_4\text{S-CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$ 	"	1.591	1670	57.84 (57.65)	6.55 (6.45)	30.52 (30.78)
8	$\text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{COS C}_6\text{H}_4\text{S-CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$ 	"	1.590	1670	70.37 (70.79)	6.51 (6.47)	18.61 (18.72)

実施例 9

実施例 1～8 で製造したチオカルボン酸エステル化合物 100 重量部に対してラジカル重合開始剤として 1-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート 1 重量部を添加してよく混合した。この混合液をガラス板とエチレン-酢酸ビニル共重合体とから成るガasketで構成された鑄型の中へ注入し、注型重合を行った。重合は、空気炉を用い、30℃から90℃で18時間かけ、徐々に温度を上げて行き、90℃に2時間保持した。重合終了後、鑄型を空気炉から取出し、放冷後、重合体を鑄型のガラスからとりはずした。えられた重合体の諸物性を測定して第3表に示した。

比較例 1～2

単量体としてチオメタクリル酸メチルとメタクリル酸 2-メチルチオエチルを用いた以外は実施例 9 と同様に実施した。得られた重合体の諸物性を第3表に併記した。

第 3 表

№	チオカルボン酸 エステル化合物の実施例№	外 観	比 重	屈折率 n_D^{20}	アッペ数 ν	耐候性	耐衝撃性	コート膜の 密着性
1	1	無色透明	1.21	1.632	34	○	A	100
2	2	"	1.21	1.633	34	○	A	100
3	3	"	1.20	1.627	35	○	A	100
4	4	"	1.18	1.625	35	○	A	100
5	5	"	1.19	1.625	36	○	A	100
6	6	"	1.61	1.644	33	○	A	100
7	7	"	1.23	1.638	34	○	A	100
8	8	"	1.17	1.636	34	○	A	100
比較例 1	$\text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{COSCH}_3$	"	1.20	1.587	35	○	D	100
比較例 2	$\text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$	"	1.19	1.521	43	○	B	20

実施例 10

第4表に示すチオカルボン酸エステル化合物及びこれと共重合可能な単量体とから成る組成物を用いた以外、実施例9と同様に実施した。得られた重合体の物性を第4表に示した。

第4表

No	単量体組成 () 内の値は重量部		外 観	比 重	屈 折 率 n_D	耐 候 性
	チオカルボン酸 エステル化合物 の実 施 例	共重合可能 な 単 量 体				
1	1 (80)	Br ₂ PMA (20)	無色透明	1.34	1.631	○
2	" (60)	" (40)	"	1.46	1.629	○
3	" (60)	CESt (40)	"	1.22	1.623	○
4	" (60)	Br ₂ St (40)	"	1.49	1.642	○
5	" (60)	VDF (40)	"	1.21	1.651	○
6	" (40)	" (60)	"	1.20	1.660	○
7	" (80)	BMEPP (20)	"	1.21	1.617	○
8	" (60)	BBMEPP (40)	"	1.20	1.619	○
9	" (50)	BTM (50)	"	1.21	1.626	○
10	2 (50)	CESt (50)	"	1.19	1.622	○
11	" (50)	BMEPP (50)	"	1.21	1.596	○
12	4 (50)	CESt (50)	"	1.21	1.618	○
13	" (70)	BMEPP (30)	"	1.19	1.605	○
14	5 (50)	CESt (50)	"	1.21	1.618	○
15	6 (50)	St (50)	"	1.33	1.617	○
16	7 (70)	BMEPP (30)	"	1.22	1.615	○
17	8 (80)	" (20)	"	1.18	1.620	○
18	8 (80)	DECH (20)	"	1.15	1.613	○

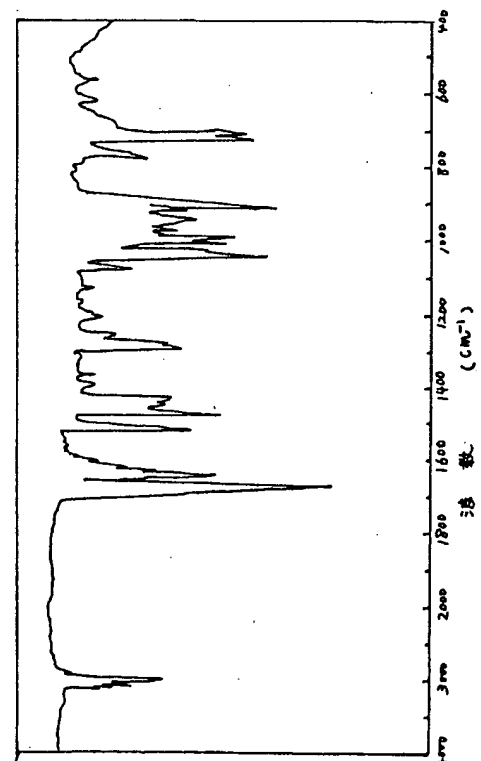
4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は、夫々実施例1で得られた本発明のチオカルボン酸エステル化合物の赤外吸収スペクトル及び¹H-核磁気共鳴スペクトルを示す。

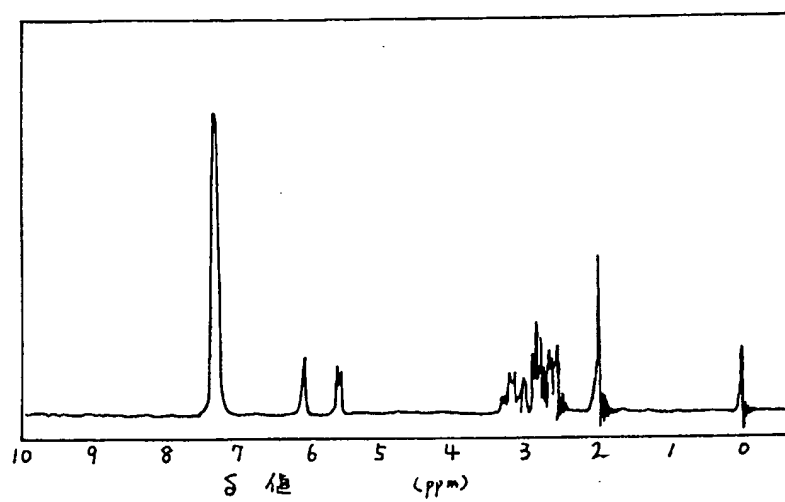
特許出願人

徳山曹達株式会社

第1図



第 2 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.